

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-68627

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 64/20

識別記号

NPU

庁内整理番号

8933-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法

⑯ 特 願 平1-171084

⑰ 出 願 平1(1989)7月4日

⑱ 発 明 者 小 宮 強 介 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 佐 々 木 洋 朗 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 数平均分子量が1,500以上で、末端基がヒドロキシ基とアリールカーボネート基からなる結晶性ポリカーボネートプレポリマーを、該プレポリマー1g当り0.1~7Nℓ/Hrの不活性ガス気流中、150~260℃の温度で固相重合することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エンジニアリングプラスチックである芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

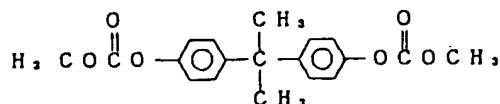
(従来の技術及び本発明の課題)

芳香族ポリカーボネートは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法で工業化されている。この方法は有毒なホスゲンを用

いなければならないこと、副生、塩化水素や塩化ナトリウムが腐食性であり、また、ポリマーに残留した場合、物性に悪影響を及ぼすという欠点がある。又多量の塩化メチレンを溶媒として使用することも欠点で、ポリマーとの分離が難しく、また残留塩化メチレンも、物性に悪影響を及ぼす。

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを熔融重合するエステル交換法も知られているが、高温で触媒を用いて重合するため、カラーが悪く、分岐しやすく、また高分子量がつくりにくいという欠点を有している。

また、ビスフェノールAのジメチルカーボネート縮合物



の自己縮合法が特開昭64-4617号公報に記載されている。特開昭64-4617号公報の方法には、熔融重合後、固相重合する方法が記載されている。

特開平3-68627(2)

固相重合法は熔融重合法に比べ、重合温度が低く、その分重合時のポリマーの劣化が少ないことが特徴であるが、重合速度が遅いのが欠点である。従来の方法では重合速度が十分でなく、重合時間が長時間にわたり、また重合時間を短縮しようとして触媒を使用するとポリマーの品質が低下するという問題をかかえていた。

本発明は、従来のホスゲン法や溶融法が有している種々の欠点を克服し、塩素化合物を含まない商品質の芳香族ポリカーボネートを製造する方法であり、しかも重合速度が速く工業的に有利な固相重合プロセスを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、固相重合法による芳香族ポリカーボネートの製造方法について鋭意研究した結果、数平均分子量が1,500以上で、末端基がヒドロキシル基とアリアルカーボネート基からなる結晶性ポリカーボネートプレポリマーを、該プレポリマー1g当り0.1~7 Nℓ/Hrの不活性ガス気流中、150~260℃の温度で固相重合することによ

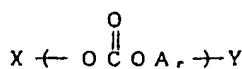
り、上記課題を解決することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

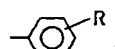
即ち、本発明は、数平均分子量が、1,500以上で、末端基がヒドロキシル基とアリアルカーボネート基からなる結晶性ポリカーボネートプレポリマーを、該プレポリマー1g当り0.1~7 Nℓ/Hrの不活性ガス気流中、150~260℃の温度で固相重合することを中心とする芳香族ポリカーボネートの製造方法である。

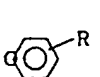
本発明に用いる結晶性ポリカーボネートプレポリマーの数平均分子量は、1,500以上、好ましくは2,000~20,000である。数平均分子量が1,500以下では、固相重合時間が長くなりすぎるし、又固相重合時の融着が生じやすく、好ましくない。

また、結晶性プレポリマーの末端基はヒドロキシル基とアリアルカーボネート基からなっている。ヒドロキシル基とアリアルカーボネート基の比率に特に制限はないが重合速度の点から10:90~90:10、特に20:80~80:20の範囲が好ましい。

本発明で用いられる結晶性ポリカーボネートプレポリマーは、下記の一般式で表わされる。

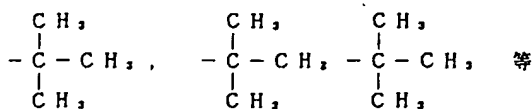


(式中Xは  R または -ArOH であり、Y

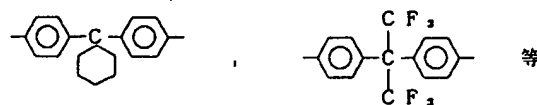
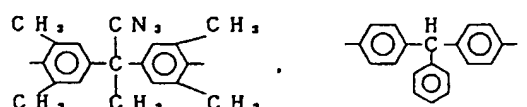
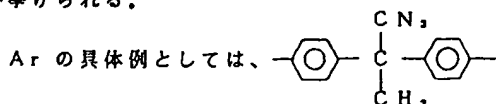
は -OH または  R 基を示す。こ

でRは、水素又はアルキル基、Arは芳香族残基を表わす。)

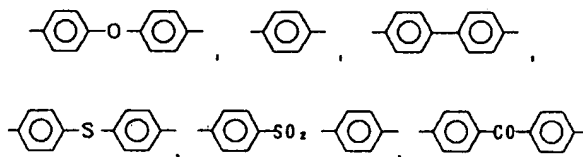
Rの具体例としては、-H、-CH₃、



が挙げられる。



のジアリアルアルカン残基、



等が挙げられる。結晶性ポリカーボネートプレポリマーにおいては、Arは一種又は二種以上が組合わされても良いが、通常ジアリアルアルカン残基がAr中の50mol%以上のものが好ましく、

特開平3-68627(3)

さらには 80 mol % 以上含むものが特に好ましい。

又、本発明の結晶性プレポリマーの結晶化度については特に制限はないが、結晶化度は通常 5 ~ 55 % の範囲 (X 線回折法) である。結晶化度が低いと融着しやすく、高すぎると重合速度が遅くなる。

本発明に用いる結晶性プレポリマーの形状には特に制限はなく、パウダー状、ペレット状、繊維状、フィルム状のいずれでも可能である。

本発明において、固相重合は結晶性ポリカーボネートプレポリマー 1 g 当り 0.1 ~ 7 Nℓ/Hr、好ましくは 0.2 ~ 5 Nℓ/Hr の不活性ガス気流中で行なわれる。不活性ガスの流量が 0.1 Nℓ/Hr より低い場合には固相重合速度が遅くなり、また、7 Nℓ/Hr より流量が高い場合には、縮合副生成物であるフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物あるいはジアリールカーボネートと不活性ガスを分離するための設備が大きくなり、工業的に好ましくない。

本発明で用いられる不活性ガスとしては、窒素、

ネオン、アルゴン、CO₂ 等が挙げられる。入手の容易さという点で特に窒素が好ましい。

本発明の製造方法は、結晶性ポリカーボネートプレポリマーのガラス転移温度以上、融点以下の温度で固相重合により行われ、150℃ ~ 260℃ の範囲である。150℃ 以下では重合速度が遅く、260℃ 以上では固相重合中に融着が激しくなり好ましくない。

固相重合の圧力は特に制限はなく、減圧、常圧、加圧のいずれでも実施できるが、特に常圧又は微加圧の状態でも容易に重合が進行することが明らかになったので、安価な設備で工業的に容易に実施できることも本発明の特徴である。

固相重合のプロセスとしては各種の方法が知られているがいずれの方法も使用できる。

たとえば、タンブラー型、キルン型、パドルドライヤー型、スクリュースコンベア型、振動型、流動床型、固定床型、移動床型等が挙げられる。

固相重合して得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量としては通常 6,000 ~ 200,000 で

ある。

なお、固相重合は、触媒の存在下もしくは不存在下のどちらも可能であるが、無触媒重合の方が得られるポリマーのカラー、耐熱性、耐熱水性が格段に優れるので好ましい。重合触媒としてはポリカーボネートあるいはポリエステルに使われる公知の各種のエステル交換触媒等の重合触媒が使用できる。例えば、ビスフェノール A のアルカリ金属塩、スズ、鉛の化合物等が挙げられる。

本発明に用いる結晶性ポリカーボネートプレポリマーを得る方法としては、通常まず非晶性ポリカーボネートプレポリマーを合成し、次いでこの非晶性ポリカーボネートプレポリマーを結晶化する方法がとられる。

非晶性プレポリマーの合成方法としては特に限定はなく、下記の種々の方法で合成される。

即ち、エステル交換法により、ビスフェノール A 等のビフェノールとジアリールカーボネートの溶融重合による合成する方法、末端停止剤としてフェノールやターシャリーブチルフェノール等芳

香族モノヒドロキシ化合物の存在下にビフェノールとホスゲンを界面重縮合させて合成する方法、ビフェノールとジアリールカーボネートのモル比 1:2 の縮合物をあらかじめ合成しておき、これとビフェノールを溶融重合する方法、界面重縮合においてビフェノールに対して過剰のホスゲンとフェノールを反応させて得られるフェニルカーボネート末端ポリカーボネートオリゴマーに新たにビフェノールを加えて溶融重合する方法等が挙げられる。

本発明においては、実質的に塩素化合物を含まない芳香族ポリカーボネートを得ることができる。

例えば、エステル交換法により得た非晶性ポリカーボネートを用いる場合は、原料中に塩素化合物がないため、全く塩素を含まない芳香族ポリカーボネートを製造できる。

又、ホスゲン等を使用して非晶性ポリカーボネートプレポリマーを製造した場合でも、低分子量の非晶性プレポリマーから塩素を除くことは容易であるため、本発明の場合、実質的に塩素を含ま

特開平3-68627(4)

ない芳香族ポリカーボネートを得ることができる。

非晶性ポリカーボネートプレポリマーを結晶化させる方法は特に制限はないが通常、溶媒処理法及び加熱結晶化法が好ましく用いられる。

前者の溶媒処理法は、適当な溶媒を用いてプレポリマーを結晶化させる方法であり、具体的には非晶性プレポリマーを溶媒に溶解させたのち、この溶液から結晶性のプレポリマーを析出させる方法や、プレポリマーに対する溶解力の小さい溶媒を用いて、その溶媒が非晶性プレポリマー中に浸透して、非晶性プレポリマーを結晶化させるのに必要な時間、該プレポリマーを液状の溶媒又は溶媒蒸気に接触させる方法などが好ましく用いられる。

このような非晶性プレポリマーの溶媒処理のために使用できる溶媒としては、例えば、クロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン(各種)、トリクロロエタン(各種)、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン(各種)などの脂肪族ハロゲン化

炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。高品質のポリマーを得るためには、ハロゲンを含まない溶媒が特に好ましい。これらの溶媒は1種用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

一方、加熱結晶化法は、該プレポリマーを目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該プレポリマーが溶融しはじめる温度未満の範囲の温度において加熱することによって、結晶化させる方法である。この方法は、単にプレポリマーを加熱下で保持するのみで、結晶化させることができるので、極めて容易に工業的に実施しうる。

(発明の効果)

本発明は、従来のホスゲン法や溶融法が有して

いる種々の欠点を克服し、塩素化合物を含まない高品質の芳香族ポリカーボネートを製造することができ、しかも重合速度が速く工業的に有利な固相重合プロセスである。

(実施例)

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、分子量はゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量である。

プレポリマー中の末端基は、高速液体クロマトグラフィーによる分析又はNMRによる分析を使用した。

結晶化度は、粉末X線回折より特願昭63-240785号に記載の方法で求めた。

実施例1

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを原料とし、アセトンによる溶媒結晶化法で得られた、数平均分子量4,100、末端ヒドロキシル基

35%、末端フェニルカーボネート基65%、結晶化度25%の結晶性ポリカーボネートプレポリマーを用いて、内径15mmのガラス製ガス流通式反応器で固相重合を行なった。

重合条件は、仕込んだ結晶性ポリカーボネートプレポリマー2gに対し、窒素を2.5NL/Hrで供給し、常圧下210℃で行なった。重合時間2時間で数平均分子量10,800のポリマーが得られた。

実施例2～4及び比較例1～2

窒素流量、重合時間及び温度を第1表に示す如く変化させる以外は、実施例1と全く同様にしてポリマーを得た。その結果を第1表に示す。

(以下余白)

特開平3-68627(5)

第 1 表

	N ₂ 流量 [Nℓ/Hr]	N ₂ /モノ比 [Nℓ/g・Nr]	重合時間 [Hr]	温 度 [°C]	数平均 分子量
実施例2	0.4	0.20	3	220	10,600
実施例3	1.3	0.65	3	210	11,000
実施例4	8.0	4.0	3	210	12,000
比較例1	0.1	0.05	8	210	7,500
比較例2	16.0	8.0	3	210	12,100

(以下余白)

比較例1では、重合速度が遅く、8時間後にも数平均分子量は7,500までしか上がらなかった。

また比較例2では、実施例4に対し2倍の窒素量を用いたにもかかわらず、重合速度はほとんど速くならなかった。

実施例5

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを原料とし、アセトンによる溶媒結晶化法で得られた、数平均分子量3,800、末端ヒドロキシル基50%、末端フェニルカーボネート基50%、結晶化度27%の結晶性プレポリマーを用いる以外は、実施例1と全く同様にしてポリマーを得た。重合時間2時間後の数平均分子量は11,900であった。

重合温度を220℃に上げ、さらに4時間重合を続けたところ、数平均分子量は17,400となった。

実施例6

ビスフェノールAとホスゲンをフェノールの存在下に界面重合により合成した後、アセトンに

よる溶媒結晶化法で得られた数平均分子量3,400、末端ヒドロキシル基40%、末端フェニルカーボネート基60%、結晶化度23%の結晶性プレポリマーを用いる以外は、実施例1と全く同様にしてポリマーを得た。重合時間2時間後の数平均分子量は10,900であった。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代 理 人 渡 辺 一 雄